

燃料电池阴极氧还原非铂类催化剂研究进展

杨子凤 焦 芮 张万里 牟 鹏 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 燃料电池是一种能将化学能直接转化为电能的装置,具有对环境友好,能量转化率高等优点。目前,燃料电池主要以铂基催化剂为主,但铂价格昂贵,储量有限,易中毒,其商业化应用受到限制,因此开发低廉高效、来源广泛的非贵金属阴极氧还原催化剂成为研究热点。介绍了燃料电池阴极氧还原非铂类催化剂研究进展。

关键词 燃料电池,氧还原,非贵金属催化剂,新型非金属材料

Research progress of cathodic oxygen reduction non-platinum catalyst for fuel cell

Yang Zifeng Jiao Rui Zhang Wanli Mu Peng Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Fuel cell is a device that directly converts chemical energy into electrical energy. It has the advantages of being environmentally friendly, and having a high conversion rate. At present, platinum-based catalysts are mainly used. However, due to the high price of platinum, easy poisoning and limited reserves, it has become an obstacle to its commercialization. Thus it has been a hot topic to develop low-cost, highly resource-rich non-precious metal cathode oxygen reduction catalysts. Based on price, cost and performance considerations, the research progress of cathode oxygen reduction non-platinum catalysts for fuel cells was described.

Key words fuel cell, oxygen reduction, non-precious metal catalyst, new non-metallic material

近年来,人类面临的两大难题是环境污染和能源短缺^[1],传统能源不断地消耗,资源储备急剧下降,环境恶化等问题不断加剧,威胁着全人类。因此,开发清洁、环保、可再生新能源迫在眉睫。燃料电池是将化学能直接转化为电能的发电装置,此过程是电解水的逆过程,不受卡诺循环的限制。与其他新能源相比^[2],燃料电池具有能量转换效率高、无污染、噪音低、用途广、原料多样性等优点,被称为“21 世纪新经济可持续发展的三大支柱”之一^[3],因此研究和利用燃料电池具有重要意义。

目前,燃料电池阴极氧还原(ORR)电极材料主要基于铂基催化剂,但铂族金属价格较高,储量极其有限,稳定性差,易中毒,严重阻碍了其商业化应用^[4-5],因此开发价格低廉、资源丰富、高活性及耐久性的非铂类 ORR 催化剂已经成为时代发展迫切的需求。

1 燃料电池 ORR 非铂类催化剂研究进展

1.1 非贵金属催化剂

要取代贵金属催化剂,可从自然界中丰富廉价的金属入手,从“火山型”图^[6]中可以看到,非贵金属(Fe、Co、Cu、Ni 等)成本较低,储量丰富,如果将这些非贵金属用于 ORR 电催化剂,可极大地降低燃料电池的成本。近年来,有关非贵金属催化剂的研究很多,其中金属氮化物在酸性条件下更加稳定,催化活性高^[7-8],发展前景广阔。研究非贵金属 ORR 催化剂以降低燃料电池成本已成为热门课题。

1.1.1 过渡金属氮碳催化剂

在酸性和碱性电解质中,过渡金属氮碳(M-N-C)催化剂的电催化活性遵循 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ 的顺序^[6]。与其他过渡金属相比,Fe-N-C 催化剂对 ORR 的催化活性最高^[9-10]。Yu 等^[11]通过一

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:杨子凤(1992-),女,硕士研究生,研究方向为燃料电池。

联系人:李安(1973-),男,研究员,博士生导师,主要研究领域为微纳孔化工材料。

步热解将含丰富氮源的 N,N -二苯基对苯二胺单体与 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐配位,合成了 $\text{Fe}(\text{II})$ -N 复合物。结果表明:在酸性介质中,铁质量分数为 2.0% 的 $\text{Fe}(\text{II})$ -N 复合物是最好的 ORR 催化剂;在碱性介质中, $\text{Fe}(\text{II})$ -N 复合物具有四电子转移路径的优势,耐甲醇性和稳定性更高,且电催化活性与商业 Pt/C 催化剂相当。X 射线光电子能谱分析表明, $\text{Fe}(\text{II})$ -N 复合物突出的活性归因于高含量吡啶氮具有高的活性部位结构。He 等^[12]研究了掺杂 3D-N 的石墨烯气凝胶负载的 Fe_3O_4 纳米颗粒对 ORR 的影响。结果表明,在碱性介质中,与负载在 N 掺杂炭黑或 N 掺杂石墨烯片(N-GAs)上的 Fe_3O_4 纳米颗粒相比, Fe_3O_4 /N-GAs 表现出更高的起始电位和阴极电流密度,更低的 H_2O_2 产率以及更高的 ORR 电子转移数,因此提高了 ORR 催化剂的性能。另外, Fe_3O_4 /N-GAs 表现出比商业 Pt/C 催化剂更好的耐久性。

然而,铁基催化剂易与 H_2O_2 反应,因为两者倾向于形成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,产生羟基和氢过氧自由基物质(芬顿试剂),所以对于质子交换膜燃料电池(PEMFC)而言,铁基催化剂并不理想。研究表明,钴最有希望替代过渡金属铁^[13]。与 Fe-N-C 催化剂类似,合成 Co-N-C 催化剂的方法主要是通过碳和氮前驱体热解金属盐和碳载体^[14]。目前,大多数 Co-N-C 催化剂只在碱性介质中表现出良好的 ORR 活性^[15-17],由于形成了非活性的钴聚集体,Co-N-C 催化剂在酸性介质,如金属颗粒、碳化物、氮化物和氧化物中活性较差^[18]。因此,原子分散在碳基质中有利于活性位点的暴露,提高活性位点密度的创新方法,将高性能钴催化剂用于 PEMFC 是可行的。Wu 等^[19]通过无模板热解,将 Co-P 共轭微孔聚合物(CoP-CMP)骨架衍生的钴纳米颗粒负载到富氮多孔碳上制备出高性能 ORR 电催化剂,该催化剂在碱性和酸性介质中均表现出优异的催化活性和稳定性。

1.1.2 金属有机框架催化剂

金属有机框架(MOFs)是一类多孔晶体材料,通过金属离子或原子簇和多齿有机配体的自组装形成周期性网络结构^[20]。新型 MOFs 已被广泛用作前体/模板用于制造杂原子掺杂的多孔碳材料。沸石咪唑酯骨架已成为合成 M-N-C 催化剂的新平台。Shui 等^[21]通过二次热解含有亚铁有机金属和沸石咪唑酯骨架的静电纺丝聚合物溶液来制备 ORR 催

剂,该催化剂呈现分布均匀的高密度活性位点的碳纳米网络结构。单电池测试结果表明,在催化剂膜电极起始电位为 0.9V、0.8V 条件下,催化剂体积活度分别为 $3.3\text{A}/\text{cm}^3$ 、 $450\text{A}/\text{cm}^3$ 。Yang 等^[22]利用不同的 MOF 前驱体制备了杂原子掺杂多孔碳催化剂,综述了 MOF 衍生杂原子掺杂多孔碳催化剂在燃料电池 ORR 中的最新进展。MOF 衍生的多孔碳催化剂拓宽了纳米多孔碳族催化剂的应用范围,为开发高效 ORR 电催化剂提供了条件,适用于超级电容器和电池^[23]。为获得高效的 Co/Fe 基掺杂的多孔碳催化剂,MOF 模板的设计非常重要,可以通过直接碳化的方法来合成催化剂。Wang 等^[24]研究了 Co 掺杂量和热活化温度对催化剂的影响,制备了具有最佳化学性质和结构的原子态 Co 位点分散催化剂。结果表明,该催化剂对 ORR 具有优异的催化活性和稳定性,其性能与铁基催化剂相当,半波电位比商业 Pt/C 催化剂低 60mV。ORR 催化性能的显著提高归因于嵌入了 3D 多孔 MOF 衍生碳颗粒中分散良好的 CoN_4 活性位点,这些活性位点消除了不活泼的 Co 聚集集。

1.2 新型非贵金属催化剂

非贵金属主要使用金属离子作为掺杂剂来提高 N 掺杂碳基电极的电催化活性。前期研究表明,与碳原子掺杂的 N 原子保持配位的金属离子充当着 ORR 的活性位点,但是最近的研究表明^[25-26],不管其机理如何,含金属的催化剂对于 ORR 来说仍不是最优的选择。因为用于 ORR 的介质,不管是酸性还是碱性,随着时间的推移,会使很多金属从电极(电催化剂)表面流失^[27],从而使得阴极氧还原系统失去电催化活性。实验和理论计算均表明,一些非金属掺杂碳基催化剂可以改变材料的电子特性和结构^[28],因此,开发非金属杂原子掺杂的多功能碳基材料可以表现出更好的 ORR 催化活性。近年来研究较多的杂原子掺杂碳催化剂主要有氧掺杂,氮掺杂,磷掺杂,硫掺杂,硼掺杂等^[29-30]。

1.2.1 氧掺杂碳催化剂

对于碳材料,氧原子的掺杂几乎是不可避免的,氧原子通常以含氧官能团如羟基、羰基、羧基、环氧基等形式掺入碳材料的石墨结构中^[30]。石墨烯是一种具有 sp^2 杂化碳原子的二维碳材料,其稳定性好,导电率高,比表面积大,广泛应用于 ORR 催化剂的研究。通过对石墨烯片边缘处的含氧官能团,如 OH 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 COOH 等进行改性可以提高石墨烯

材料的 ORR 催化活性。Hossain 等^[31]和 Sarapuu 等^[32]研究了被修饰的玻碳电极上的氧还原过程,认为在氧还原过程中,碳骨架表面的醌式结构能够参与其中,整个氧还原过程按照 Garten 和 Weiss 机制进行:氧分子首先与醌式结构相邻的碳结合,随后被还原为过氧化物,且从碳基底上解离脱附。Zhang 等^[33]通过实验证实,在碳纳米管上引入醌式结构后,显著提高了碳纳米管的氧还原催化活性。虽然含氧基团能够提高碳催化剂的氧还原 ORR 的催化性能,但与氮掺杂碳催化剂相比,氧分子的还原过程一般只能按照二电子转移路径进行。此外,氧原子还可以被 N、S、B、P 等元素原位取代,这拓宽了其他杂原子掺杂的路径。

1.2.2 氮掺杂碳催化剂

氮原子和碳原子具有相似的原子半径(略小于碳),并具有更大的电负性。作为非金属催化剂的氮掺杂碳材料,即使在酸性条件下也显示出高催化活性和高耐久性^[34],因此氮掺杂碳材料是低成本 Pt 催化剂最有前途的替代物之一。在氧还原反应中,碳材料中氮主要以 4 种形式存在:吡啶氮、吡咯氮、石墨氮及吡啶氮氧氮^[35-36],除吡啶氮氧氮没有活性外,其他 3 种形式的氮均有可能提高 ORR 催化活性。但是,有关哪种氮的催化活性最高以及活性位点的位置仍存在争议,因此,确定 ORR 氮掺杂碳材料的活性位点势在必行。Dai 等^[37-38]通过使用新设计的石墨(高度定向的热解石墨)模型催化剂对氧化还原活性位点进行了表征。结果表明,该模型催化剂具有 π 共轭体系并掺杂了不同形式的氮。实验结果表明,ORR 活性位点是邻近吡啶氮的路易斯碱性的碳原子,这为氮掺杂碳材料作为 ORR 催化剂指明了方向。Chen 等^[39]制备了比表面积高达 $1393\text{m}^2/\text{g}$ 的氮掺杂碳纳米笼(NCNCs)催化剂。结果表明,该催化剂为四电子转移路径,具有优异的 ORR 性能,在没有 ORR 活性金属杂质干扰的条件下,ORR 活性源自氮掺杂。Jin 等^[40]通过溶胶-凝胶法和热解过程,将氮掺杂到碳干凝胶(N-CX)中制备了 N-CX 催化剂。结果表明,N-CX 催化剂在酸性介质中具有高活性和良好的稳定性。Wei 等^[41]使用模板法制备了介孔氮掺杂碳纳米片(NDCN),这种介孔结构可控的 NDCN 对 ORR 在碱性和酸性介质中的电催化性产生了重要的影响。在碱性介质中,孔径为 22nm 的 NDCN 催化剂表现出比 Pt/C 催化剂更优越的 ORR 起始电位。此外,NDCN 催

化剂在酸性条件下表现出优异的电催化活性和稳定性。Ma 等^[42]将氮掺杂到中空碳纳米粒子(N-HC-NPs)中制备了催化剂,在碱性条件下,所制催化剂与 Pt/C 催化剂电催化活性相当且具有更好的稳定性、抗 CO 中毒性和耐甲醇渗透性。

1.2.3 其他原子及多原子掺杂碳催化剂

除 N 和 O 原子外,还可以在碳材料中引入其他杂原子来提高 ORR 催化活性,甚至杂原子共掺杂的电催化作用显著优于单原子的掺杂。He 等^[12]将二茂铁、吡啶和三苯基膦的混合物作为前驱体,采用化学气相沉积法(CVD),合成了掺杂磷和氮的电催化剂 PN-ACNT。PN-ACNT 催化剂表现出高 ORR 电催化活性、长期耐久性以及对甲醇和一氧化碳极好的耐受性,性能明显优于仅掺杂磷或氮的电催化剂。Silva 等^[43]将聚苯胺(PANI)衍生的 N—和 O—掺杂到介孔碳中作为 ORR 催化剂。氧和氮掺杂的介孔碳由原位聚合的介孔 SiO_2 负载的 PANI 通过碳化合成。用同样的合成方法,还可以将 Fe 和 Co 等金属固定到系统中。所得到的催化剂均表现出优异的催化活性,而无金属的 PANI 衍生的介孔碳表现出最高的活性,这归因于在热解过程中以 PANI/介孔 SiO_2 为模板,氮和氧(或羟基)的协同作用使得催化剂具有良好的电催化活性。Chen 等^[44]在氧化石墨烯表面同时掺杂了 5 种元素(Fe, B, N, P, S),采用硫代尿素作为氮和硫的前驱体,二磷酸硫胺(TPP)作为磷的前驱体,硼酸作为硼的前驱体,三氯化铁作为铁的前驱体,在碱性介质中,将 5 种元素掺杂到氧化石墨烯上,于 900°C 热解合成 $\text{Fe}_x\text{B-NSPG}$ 五元掺杂石墨烯催化剂。电化学测试及表征结果表明, $\text{Fe}_2\text{B-NSPG}$ 催化剂催化活性高,比商用 Pt/C 催化剂表现出更好的稳定性和耐甲醇渗透性,且对于 O_2 的四电子转移过程表现出更高的选择性,半波电位比商业 Pt/C 高 30mV 。

2 结语

综上所述,燃料电池 ORR 电极材料种类繁多,但与铂基催化剂相比,非铂类催化剂的市场化应用还有一定差距。对燃料电池非铂类催化剂进行深入研究,有利于其商业化推广应用。燃料电池能量转换效率高,绿色环保、噪音低、用途广,因此研究、开发、利用燃料电池使其尽快实现商业化具有重要意义。

参考文献

- [1] Steele B C, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345-352.
- [2] Yan R, Zhang H, Wang C, et al. Nitrogen-doped graphene flakes/dots/Fe₃N as oxygen reduction reaction electrocatalyst[J]. *Advanced Materials Letters*, 2017, 8(3): 223-228.
- [3] Tan X H, Prabhudev S, Kohandehghan A, et al. Pt-Au-Co alloy electrocatalysts demonstrating enhanced activity and durability toward the oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1513-1524.
- [4] Meier J C, Galeano C, Katsounaros I, et al. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 832-843.
- [5] Dai Liming, Xue Yuhua, Qu Liangti, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 4823-4892.
- [6] Peng H, Liu F, Liu X, et al. Effect of transition metals on the structure and performance of the doped carbon catalysts derived from polyaniline and melamine for ORR application[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3797-3805.
- [7] Sa Y J, Seo D J, Woo J, et al. A general approach to preferential formation of active Fe-N_x sites in Fe-N/C electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(45): 15046.
- [8] Giordano C, Antonietti M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry[J]. *Nano Today*, 2011, 6(4): 366-380.
- [9] Xia W Y, Tan L, Li N, et al. Nickel cobaltite@nanocarbon hybrid materials as efficient cathode catalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(12): 7539-7545.
- [10] Masa J, Xia W, Muhler M, et al. On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(35): 10102-10120.
- [11] Yu D, Xue Y, Dai L. Vertically aligned carbon nanotube arrays Co-doped with phosphorus and nitrogen as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(19): 2863.
- [12] He J, He Y, Fan Y, et al. Conjugated polymer-mediated synthesis of nitrogen-doped carbon nanoribbons for oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2017, 124: 630-636.
- [13] Han Y, Wang Y G, Chen W, et al. Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt single atomic sites: superior electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17269-17272.
- [14] Wu G, More K L, Johnston C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443-447.
- [15] Li M, Jiang L Q, Lin L, et al. Fabrication of graphene-supported tetraferrocenylporphyrin electrocatalyst for oxygen reduction and its unique electrochemical response in both alkaline and acid media[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(10): 2743-2753.
- [16] Wu Z S, Chen L, Liu J, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from cobalt porphyrin-based conjugated mesoporous polymers[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1450-5.
- [17] Shui J, Min W, Feng D, et al. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells[J]. *Science Advances*, 2015, 1(1): 1400129.
- [18] Chang H C, Min W C, Han C K, et al. B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(11): 3694-3699.
- [19] Wu Z S, Chen L, Liu J, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from cobalt porphyrin-based conjugated mesoporous polymers[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1450-1455.
- [20] Wang X, Zhou J, Fu H, et al. MOF derived catalysts for electrochemical oxygen reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(34): 14064-14070.
- [21] Shui J, Chen C, Grabstanowicz L, et al. Highly efficient non-precious metal catalyst prepared with metal-organic framework in a continuous carbon nanofibrous network[J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2015, 112(34): 10629-10634.
- [22] Yang L, Zeng X, Wang W, et al. Recent progress in MOF-derived, heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1704537.
- [23] Kramm U I, Larouche N, Schmeisser D, et al. Correlations between mass activity and physicochemical properties of Fe/N/C catalysts for the ORR in PEM fuel cell via 57 Fe mossbauer spectroscopy and other techniques[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 978-985.
- [24] Wang X X, Cullen D A, Pan Y T, et al. Nitrogen-coordinated single cobalt atom catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1706758.
- [25] Masa J, Zhao A, Xia W, et al. Trace metal residues promote the activity of supposedly metal-free nitrogen-modified carbon catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34(5): 113-116.
- [26] Wang L, Ambrosi A, Pumera M. "Metal-free" catalytic oxygen reduction reaction on heteroatom-doped graphene is caused by trace metal impurities[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(51): 13818-13821.
- [27] Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 152(1): 1-15.

- [28] Hua Y, Jiang T, Wang K, et al. Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 202-208.
- [29] Yang W, Feller T P, Antonietti M. Efficient metal-free oxygen reduction in alkaline medium on high-surface-area mesoporous nitrogen-doped carbons made from ionic liquids and nucleobases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(2): 206-209.
- [30] Tang L, Wang Y, Li Y, et al. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17): 2782-2789.
- [31] Hossain M S, Tryk D, Yeager E. The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O_2 [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(12): 1733-1737.
- [32] Sarapuu A, Vaik K, Schiffrin D J, et al. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 541(2): 23-29.
- [33] Zhang Meining, Yan Yiming, Gong Kuanping, et al. Electrostatic layer-by-layer assembled carbon nanotube multilayer film and its electrocatalytic activity for O_2 reduction[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2004, 20(20): 8781.
- [34] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts [J]. *Science*, 2013, 351(6271): 361-365.
- [35] Liang H W, Zhuang X, Brüller S, et al. Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(5): 4973.
- [36] Ding W, Wei Z, Chen S, et al. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic and pyrrolic-nitrogen-doped graphene for the catalysis of oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(45): 11755-11759.
- [37] Dai L, Xue Y, Qu L, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(11): 4823-4892.
- [38] Dai L, Potts J R, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7936-7942.
- [39] Chen S, Bi J, Zhao Y, et al. Nitrogen-doped carbon nanocages as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(41): 5593-5597.
- [40] Jin H, Zhang H, Zhong H, et al. Nitrogen-doped carbon xerogel: a novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3389-3394.
- [41] Wei W, Liang H, Parvez K, et al. Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(6): 1570-1574.
- [42] Ma G, Jia R, Zhao J, et al. Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles with excellent oxygen reduction performances and their electrocatalytic kinetics[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(50): 25148-25154.
- [43] Silva R, Voiry D, Chhowalla M, et al. Efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction: polyaniline-derived N- and O-doped mesoporous carbons [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(21): 7823-7826.
- [44] Chen W, Sin M, Wei P J, et al. Synergistic enhancement of electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in alkaline electrolytes with pentabasic (Fe, B, N, S, P)-doped reduced graphene oxide [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2016, 34(9): 878-886.

收稿日期: 2018-06-01

修稿日期: 2019-07-23

(上接第 226 页)

- [11] Jing B, Nan H, Han Q, et al. The Effect of Au nanoparticles on the strain-dependent electrical properties of cvd graphene [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(3): 69.
- [12] Yoo B M, Shin J E, Lee H D, et al. Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2017, 16: 39-47.
- [13] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [14] 刘洋洋, 顾宝珊, 郑艳银, 等. 氧化石墨烯对亚甲基蓝的可见光催化降解[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 211-215.
- [15] 刘洋洋, 顾宝珊, 郑艳银, 等. 氧化石墨烯可见光催化能力的影响因素[J]. *材料科学与工艺*, 2018, 26(4): 80-87.
- [16] 刘洋洋. 氧化石墨烯光催化机理及在污水处理领域应用[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2017.
- [17] 郑艳银. 石墨烯净化城市污水技术与机理研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
- [18] Zhang X, Zhang W, Yi M, et al. High-performance inertial impaction filters for particulate matter removal[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 4757.
- [19] 邹卫武. 一种测量石墨烯薄膜空气净化性能的装置: 中国 201821650411.5[P]. 2019-06-28.
- [20] Jing L, Zhang D, Yang T, et al. Nanofibrous membrane of graphene oxide-in-polyacrylonitrile composite with low filtration resistance for the effective capture of PM_{2.5} [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 85-92.
- [21] Liang J, Cai Z, Li L, et al. Scalable and facile preparation of graphene aerogel for air purification[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(10): 4843-4847.

收稿日期: 2019-05-22